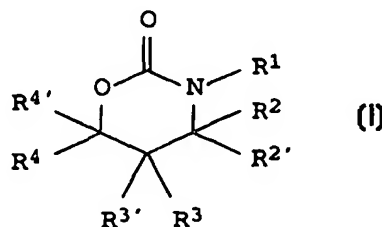




PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08F 8/30, A61L 15/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/31153</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. Juni 2000 (02.06.00)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/09003</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 23. November 1999 (23.11.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 54 573.8 26. November 1998 (26.11.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RIEGEL, Ulrich [DE/DE]; Steinäckerstrasse 6, D-60386 Frankfurt (DE). WEISMANTEL, Matthias [DE/DE]; Deutelsbacher Strasse 2, D-63637 Jossgrund (DE). FRENZ, Volker [DE/DE]; Siebenmorgenweg 8, D-55246 Mainz-Kostheim (DE). DANIEL, Thomas [DE/US]; 4161 Prindle Court #204, Chesapeake, VA 23321 (US). ENGELHARDT, Fritz [DE/US]; 131 Harbour Watch Drive, Chesapeake, VA 23320 (US).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, MX, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(54) Title: METHOD FOR THE SECONDARY CROSS-LINKING OF HYDROGELS WITH 2-OXOTETRAHYDRO-1,3-OXAZINES</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR NACHVERNETZUNG VON HYDROGELN MIT 2-OXOTETRAHYDRO-1,3-OXAZINEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a method for the secondary cross-linking of gels or surfaces of water-absorbing polymers by treating the polymer with a surface secondary cross-linking agent and subsequently subjecting it to a secondary cross-linking reaction during or after the treatment by raising the temperature and drying the polymer. According to the invention, the cross-linking agent is a compound of formula (I), wherein R¹ is hydrogen, C₁-C₄ alkyl, C₁-C₄ hydroxyalkyl, trialkylsilyl or acetyl and R², R^{2'}, R³, R^{3'}, R⁴, R^{4'} independently is hydrogen, C₁-C₁₂ alkyl, C₂-C₁₂ alkenyl or C₆-C₁₂ aryl, dissolved in an inert solvent. The invention also relates to the liquid-absorbing polymers obtained by said method, to their use in hygiene items, packaging material and nonwovens.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gel- und/oder Oberflächennachvernetzung wasserabsorbierender Polymere, indem das Polymer mit einer Oberflächennachvernetzungslösung behandelt und während oder nach dem Behandeln durch Temperaturerhöhung nachvernetzt und getrocknet wird, wobei der Vernetzer eine Verbindung der Formel (I) ist, worin R¹ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl, Trialkylsilyl oder Acetyl steht und R², R^{2'}, R³, R^{3'}, R⁴, R^{4'} unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl oder C₆-C₁₂-Aryl bedeuten, gelöst in einem inerten Lösungsmittel enthält, die hiernach erhältlichen flüssigkeitsabsorbierenden Polymere sowie deren Verwendung in Hygieneartikeln, Verpackungsmaterialien und Nonwovens.</p>		



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Nachvernetzung von Hydrogelen mit 2-Oxotetrahydro-1,3-oxazinen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gel- bzw. Oberflächennachvernetzung von wasserabsorbierenden Hydrogelen mit 2-Oxotetrahydro-1,3-oxazinen, die so erhältlichen Polymeren sowie
10 ihre Verwendung in Hygieneartikeln, Verpackungsmaterialien und Nonwovens.

Hydrophile, hochquellfähige Hydrogele sind insbesondere Polymere aus (co)polymerisierten hydrophilen Monomeren, Pfropf(co)polymere
15 von einem oder mehreren hydrophilen Monomeren auf einer geeigneten Pfropfgrundlage, vernetzte Cellulose- oder Stärkeether, vernetzte Carboxymethylcellulose, teilweise vernetztes Polyalkylenoxid oder in wäßrigen Flüssigkeiten quellbare Naturprodukte, wie beispielsweise Guarderivate. Solche Hydrogele
20 werden als wäßrige Lösungen absorbierende Produkte zur Herstellung von Windeln, Tampons, Damenbinden und anderen Hygieneartikeln, aber auch als wasserzurückhaltende Mittel im landwirtschaftlichen Gartenbau verwendet.

25 Zur Verbesserung der Anwendungseigenschaften, wie z.B. Rewet in der Windel und absorbency under load (AUL), werden hydrophile, hochquellfähige Hydrogele im allgemeinen oberflächen- oder gelnachvernetzt. Diese Nachvernetzung erfolgt bevorzugt in wäßriger Gelphase oder als Oberflächennachvernetzung der gemahlenen und
30 abgesiebten Polymerpartikel.

Dazu geeignete Vernetzer sind Verbindungen, die mindestens zwei Gruppen enthalten, die mit den Carboxylgruppen des hydrophilen Polymeren kovalente Bindungen bilden können. Geeignete Ver-
35 bindungen sind beispielsweise Di- oder Polyglycidylverbindungen, wie Phosphonsäurediglycidylester, Alkoxysilylverbindungen, Polyaziridine, Polyamine oder Polyamidoamine, wobei die genannten Verbindungen auch in Mischungen untereinander verwendet werden können (siehe beispielsweise die EP-A-0 083 022, EP-A-0 543 303
40 und EP-A-0 530 438). Als Vernetzer geeignete Polyamidoamine sind insbesondere in der EP-A-0 349 935 beschrieben.

Ein wesentlicher Nachteil dieser Vernetzer ist deren hohe Reaktivität, da diese besondere Schutzvorkehrungen im Pro-
45 duktionsbetrieb erforderlich macht, um unerwünschte Nebeneffekte zu vermeiden. Ebenso besitzen die vorgenannten Vernetzer haut-

reizende Eigenschaften, was bei der Verwendung in Hygieneartikeln problematisch erscheint.

Als Vernetzer sind auch polyfunktionelle Alkohole bekannt.

- 5 Beispielsweise lehren die EP-A-0 372 981, US-A-4 666 983 sowie US-A-5 385 983 die Verwendung von hydrophilen Polyalkoholen bzw. die Verwendung von Polyhydroxytensiden. Die Reaktion wird hier-
nach bei hohen Temperaturen von 120-250°C durchgeführt. Das Ver-
fahren hat den Nachteil, daß die zur Vernetzung führende Ver-
10 esterungsreaktion selbst bei diesen Temperaturen nur langsam ab-
läuft.

Die ältere deutsche Patentanmeldung DE-A-19 807 502 beschreibt ein Verfahren zur Nachvernetzung mit 2-Oxazolidinonen.

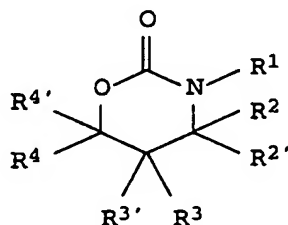
15

- Es bestand daher die Aufgabe, unter Verwendung relativ reaktions-
träger, aber dennoch mit Carboxylgruppen reaktionsfähiger Ver-
bindungen eine ebenso gute oder bessere Gel- bzw. Oberflächen-
nachvernetzung zu erreichen. Diese Aufgabe ist so zu lösen, daß
20 die Reaktionszeit möglichst kurz und die Reaktionstemperatur mög-
lichst niedrig sind.

- Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß 2-Oxotetrahydro-
1,3-oxazine als Vernetzer hervorragend zur Lösung dieser Aufgabe
25 geeignet sind. Insbesondere kann die mittlere Reaktivität dieser
Vernetzer durch Zugabe von anorganischen oder organischen sauren
Katalysatoren gesteigert werden. Als Katalysatoren geeignet sind
die bekannten anorganischen Mineralsäuren, deren saure Salze mit
Alkalimetallen oder Ammonium, sowie deren entsprechender
30 Anhydride. Geeignete organische Katalysatoren sind die bekannten
Carbonsäuren, Sulfonsäuren sowie Aminosäuren.

- Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Gel- und/oder
Oberflächennachvernetzung wasserabsorbierender Polymere, indem
35 das Polymer mit einer Oberflächennachvernetzungslösung behandelt
und während oder nach dem Behandeln durch Temperaturerhöhung
nachvernetzt und getrocknet wird, das dadurch gekennzeichnet, daß
der Vernetzer eine Verbindung der allgemeinen Formel I

40



(I),

45

worin R¹ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl, Trialkylsilyl oder Acetyl steht und R², R^{2'}, R³, R^{3'}, R⁴, R^{4'} unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkenyl oder C₆-C₁₂-Aryl bedeuten, gelöst in einem inerten Lösungsmittel enthalten hält.

Bevorzugt zur Nachvernetzung und Trocknung ist dabei der Temperaturbereich zwischen 50 und 250°C, insbesondere 50-200°C, ganz besonders bevorzugt ist der Bereich zwischen 100-180°C. Die
10 Aufbringung der Oberflächennachvernetzungslösung erfolgt bevorzugt durch Aufsprühen auf das Polymere in geeigneten Sprühmischern. Im Anschluß an das Aufsprühen wird das Polymerpulver thermisch getrocknet, wobei die Vernetzungsreaktion sowohl vor als auch während der Trocknung stattfinden kann. Bevorzugt ist
15 das Aufsprühen einer Lösung des Vernetzers in Reaktionsmischern oder Misch- und Trocknungsanlagen wie beispielsweise Lödige-Mischer, BEPEX[®]-Mischer, NAUTA[®]-Mischer, SHUGGI[®]-Mischer oder PROCESSALL[®]. Überdies können auch Wirbelschichttrockner eingesetzt werden.

20 Die Trocknung kann im Mischer selbst erfolgen, durch Beheizung des Mantels oder Einblasen von Warmluft. Ebenso geeignet ist ein nachgeschalteter Trockner wie ein Hordentrockner, ein Drehrohr-Ofen, oder eine beheizbare Schnecke. Es kann aber auch z.B. eine
25 azeotrope Destillation als Trocknungsverfahren benutzt werden. Die bevorzugte Verweilzeit bei dieser Temperatur im Reaktionsmischer oder Trockner beträgt unter 60 min., besonders bevorzugt unter 30 min.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird zur Beschleunigung der Reaktion ein saurer Katalysator der Oberflächennachvernetzungslösung zugesetzt. Als Katalysator im erfindungsgemäßen Verfahren sind alle anorganischen Säuren, deren korrespondierende Anhydride, bzw. organischen Säuren verwendbar.
35 Beispiele sind Borsäure, Schwefelsäure, Iodwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Weinsäure, Essigsäure und Toluolsulfonsäure. Insbesondere sind auch deren polymere Formen, Anhydride, sowie die sauren Salze der mehrwertigen Säuren geeignet. Beispiele hierfür sind Boroxid, Schwefeltrioxid, Diphosphorpentaoxid und Ammonium-
40 dihydrogenphosphat.

Der Vernetzer wird in inerten Lösungsmitteln gelöst. Der Vernetzer wird dabei in einer Menge von 0,01 bis 5, bevorzugt 0,01-1,0, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das ein-
45 gesetzte Polymer, verwendet. Als inertes Lösemittel bevorzugt ist Wasser sowie Gemische von Wasser mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen. Es können jedoch alle mit Wasser unbegrenzt mischbaren or-

ganischen Lösemittel eingesetzt werden, die nicht selbst unter den Verfahrensbedingungen reaktiv sind. Sofern ein Alkohol/Wasser-Gemisch eingesetzt wird, beträgt der Alkoholgehalt dieser Lösung beispielsweise 10-90 Gew.-%, bevorzugt 30-70 Gew.-%, insbesondere 40-60 Gew.-%. Es können alle mit Wasser unbeschränkt mischbaren Alkohole eingesetzt werden, sowie Gemische mehrerer Alkohole (z.B. Methanol + Glycerin + Wasser). Die Alkoholgemische können die Alkohole in beliebigem Mischungsverhältnis enthalten. Besonders bevorzugt ist jedoch der Einsatz folgender Alkohole in wäßriger Lösung: Methanol, Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol und besonders bevorzugt 1,2-Propandiol sowie 1,3-Propandiol.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Oberflächennachvernetzungslösung in einem Verhältnis von 1-20 Gew.-%, bezogen auf die Masse des Polymeren eingesetzt. Besonders bevorzugt ist eine Lösungsmenge von 0,5-10 Gew.-%, bezogen auf das Polymer.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind vernetzte wasserabsorbierende Polymere, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind.

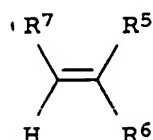
Die im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele sind insbesondere Polymere aus (co)polymerisierten hydrophilen Monomeren, Pfropf(co)polymere von einem oder mehreren hydrophilen Monomeren auf eine geeignete Pfropfgrundlage, vernetzte Cellulose- oder Stärkeether oder in wäßrigen Flüssigkeiten quellbare Naturprodukte, wie beispielsweise Guar-derivate. Bevorzugt handelt es sich bei dem zu vernetzenden Polymer um ein Polymer, das Struktureinheiten enthält, die sich von Acrylsäure oder deren Estern ableiten, oder die durch Pfropfcopolymerisation von Acrylsäure oder Acrylsäureestern auf eine wasserlösliche Polymermatrix erhalten wurden. Diese Hydrogele sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in der US-A-4 286 082, DE-C-27 06 135, US-A-4 340 706, DE-C-37 13 601, DE-C-28 40 010, DE-A-43 44 548, DE-A-40 20 780, DE-A-40 15 085, DE-A-39 17 846, DE-A-38 07 289, DE-A-35 33 337, DE-A-35 03 458, DE-A-42 44 548, DE-A-42 19 607, DE-A-40 21 847, DE-A-38 31 261, DE-A-35 11 086, DE-A-31 18 172, DE-A-30 28 043, DE-A-44 18 881, EP-A-0 801 483, EP-A-0 455 985, EP-A-0 467 073, EP-A-0 312 952, EP-A-0 205 874, EP-A-0 499 774, DE-A 26 12 846, DE-A-40 20 780, EP-A-0 205 674, US-A-5 145 906, EP-A-0 530 438, EP-A-0 670 073, US-A-4 057 521, US-A-4 062 817, US-A-4 525 527, US-A-4 295 987, US-A-5 011 892, US-A-4 076 663 oder US-A-4 931 497 beschrieben. Der Inhalt der vorstehend genannten Patentdokumente ist ausdrücklich Bestandteil der vorliegenden Offenbarung.

Zur Herstellung dieser hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele geeignete hydrophile Monomere sind beispielsweise polymerisationsfähige Säuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Maleinsäure einschließlich deren Anhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropan-

5 sulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropanphosphonsäure sowie deren Amide, Hydroxyalkylester und aminogruppen- oder ammoniumgruppenhaltige Ester und Amide sowie die Alkalimetall- und/oder Ammoniumsalze der Säuregruppen enthaltenden Monomeren. Des weiteren eignen sich wasserlösliche N-Vinylamide wie N-Vinylformamid

10 oder auch Diallyldimethyl-ammoniumchlorid. Bevorzugte hydrophile Monomere sind Verbindungen der allgemeinen Formel II

15



(II),

worin

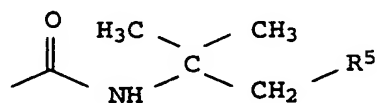
20

R⁵ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

R⁶ -COOR⁸, Hydroxysulfonyl oder Phosphonyl, eine mit einem (C₁-C₄)-Alkanol veresterte Phosphonylgruppe oder eine Gruppe

25 der Formel III

25



(III)

30

R⁷ Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Carboxyl,

R⁸ Wasserstoff, Amino-(C₁-C₄)-alkyl, Hydroxy-(C₁-C₄)-alkyl, Alkalimetall- oder Ammoniumion und

35

R⁹ eine Sulfonylgruppe, eine Phosphonylgruppe oder eine Carboxylgruppe oder jeweils deren Alkalimetall- oder Ammoniumsalze, bedeuten.

40

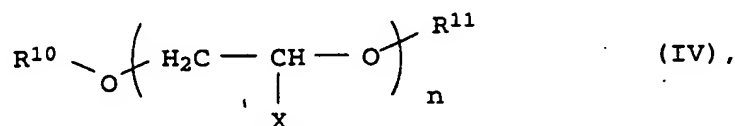
Beispiele für C₁-C₄-Alkanole sind Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol oder n-Butanol.

Besonders bevorzugte hydrophile Monomere sind Acrylsäure und

45 Methacrylsäure, sowie deren Alkalimetall- oder Ammoniumsalze, z.B. Natriumacrylat, Kaliumacrylat oder Ammoniumacrylat.

Geeignete Pfropfgrundlagen für hydrophile Hydrogele, die durch Pfropfcopolymerisation olefinisch ungesättigter Säuren oder ihrer Alkalimetall- oder Ammoniumsalze erhältlich sind, können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Beispiele sind Stärke, 5 Cellulose oder Cellulosederivate sowie andere Polysaccharide und Oligosaccharide, Polyalkylenoxide, insbesondere Polyethylenoxide und Polyethylenoxide und Polypropylenoxide, sowie hydrophile Polyester.

10 Geeignete Polyalkylenoxide haben beispielsweise die Formel IV



15

worin

20 R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder Aryl,

R^{11} Wasserstoff oder Methyl und

n eine ganze Zahl von 1 bis 10.000 bedeuten.

25

R^{10} und R^{11} bedeuten bevorzugt Wasserstoff, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkyl, $(\text{C}_2\text{-C}_6)$ -Alkenyl oder Phenyl.

30 Bevorzugte Hydrogele sind insbesondere Polyacrylate, Polymethacrylate sowie die in der US-A-4 931 497, US-A-5 011 892 und US-A-5 041 496 beschriebene Pfropfpolymerere.

Die hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele sind bevorzugt vernetzt, d.h. sie enthalten Verbindungen mit mindestens zwei 35 Doppelbindungen, die in das Polymernetzwerk einpolymerisiert sind. Geeignete Vernetzer sind insbesondere $\text{N,N}'$ -Methylenbisacrylamid und $\text{N,N}'$ -Methylenbismethacrylamid, Ester ungesättigter Mono- oder Polycarbonsäuren von Polyolen, wie Diacrylat oder Triacrylat, z.B. Butandiol- oder Ethylendiacyrat bzw. -methacrylat sowie Trimethylolpropantriacyrat und Allylverbindungen 40 wie Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Allylester der Phosphorsäure sowie Vinylphosphonsäurederivate, wie sie beispielsweise in EP-A-0 3453 427 45 beschrieben sind. Besonders bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren jedoch Hydrogele, die unter Verwendung von Polyallylethern als Vernetzer und durch saure Homopolymerisation von

Acrylsäure hergestellt werden. Geeignete Vernetzer sind Pentaerythritoltri- und -tetraallylether, Polyethylenglykoldiallylether, Monoethylenglykoldiallylether, Glyceroldi- und Triallylether, Polyallylether auf Basis Sorbitol, sowie ethoxylierte
5 Varianten davon.

Das wasserabsorbierende Polymer ist bevorzugt eine polymere Acrylsäure oder ein Polyacrylat. Die Herstellung dieses wasserabsorbierenden Polymeren kann nach einem aus der Literatur bekannten Verfahren erfolgen. Bevorzugt sind Polymere, die ver-
10 netzende Comonomere in Mengen von 0,001-10 mol-%, vorzugsweise 0,01-1 mol-% enthalten, ganz besonders bevorzugt sind jedoch Polymere, die durch radikalische Polymerisation erhalten wurden und bei denen ein mehrfunktioneller ethylenisch ungesättigter
15 Radikalvernetzer verwendet wurde, der zusätzlich noch mindestens eine freie Hydroxylgruppe trägt (wie z.B. Pentaerythritoltri-allylether oder Trimethylolpropan-diallylether).

Die hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele können durch an sich
20 bekannte Polymerisationsverfahren hergestellt werden. Bevorzugt ist die Polymerisation in wässriger Lösung nach dem Verfahren der sogenannten Gelpolymerisation. Dabei werden beispielsweise 15 bis 50 gew.-%ige wässrige Lösungen eines oder mehrerer hydrophiler Monomere und gegebenenfalls einer geeigneten Pflanzgrundlage in
25 Gegenwart eines Radikalinitiators, bevorzugt ohne mechanische Durchmischung unter Ausnutzung des Trommsdorff-Norrish-Effektes (Makromol. Chem. 1, 169 (1947)), polymerisiert. Die Polymerisationsreaktion kann im Temperaturbereich zwischen 0 und 150°C, vorzugsweise zwischen 10 und 100°C, sowohl bei Normaldruck als
30 auch unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck durchgeführt werden. Wie üblich kann die Polymerisation auch in einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden. Zur Auslösung der Polymerisation können energiereiche elektromagnetische Strahlen oder die üblichen chemischen Polymeri-
35 sationsinitiatoren herangezogen werden, z.B. organische Peroxide, wie Benzoylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Methylethylketonperoxid, Cumolhydroperoxid, Azoverbindungen wie Azodiisobutyronitril sowie anorganische Peroxiverbindungen wie $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder H_2O_2 . Sie können gegebenenfalls in Kombination mit Reduktions-
40 mitteln wie Natriumhydrogensulfit und Eisen(II)-sulfat oder Redoxsystemen, welche als reduzierende Komponente eine aliphatische und aromatische Sulfinsäure, wie Benzolsulfinsäure und Toluolsulfinsäure oder Derivate dieser Säuren enthalten, wie Mannichaddukte aus Sulfinsäuren, Aldehyden und Aminoverbindungen,
45 wie sie in der DE-A-1 301 566 beschrieben sind, verwendet werden. Durch mehrstündiges Nachheizen der Polymerisatgele im Temperatur-

bereich 50 bis 130°C, vorzugsweise 70 bis 100°C, können die Qualitätseigenschaften der Polymerisate noch verbessert werden.

Die erhaltenen Gele werden beispielsweise zu 0-100 mol-%, bevorzugt 25-100 mol-% und besonders bevorzugt zu 50-85 mol-%, bezogen auf eingesetztes Monomer neutralisiert, wobei die üblichen Neutralisationsmittel verwendet werden können, bevorzugt Alkalimetallhydroxide oder -oxide, besonders bevorzugt jedoch Natriumhydroxid, Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat.

10

Üblicherweise wird die Neutralisation durch Einmischung des Neutralisationsmittels als wäßrige Lösung oder bevorzugt auch als Feststoff erreicht. Das Gel wird hierzu mechanisch zerkleinert, z.B. mittels eines Fleischwolfes und das Neutralisationsmittel wird aufgesprüht, übergestreut oder aufgegossen, und dann sorgfältig untergemischt. Dazu kann die erhaltene Gelmasse noch mehrmals zur Homogenisierung gewolft werden. Die neutralisierte Gelmasse wird dann mit einem Band- oder Walzentrockner getrocknet bis der Restfeuchtegehalt vorzugsweise unter 10 Gew.-%, insbesondere unter 5 Gew.-% liegt. Das getrocknete Hydrogel wird hiernach gemahlen und gesiebt, wobei zur Mahlung üblicherweise Walzenstühle, Stiftmühlen oder Schwingmühlen eingesetzt werden können. Die Partikelgröße des gesiebten Hydrogels liegt vorzugsweise im Bereich 45-1000 µm, besonders bevorzugt bei 45-850 µm und ganz besonders bevorzugt bei 200-850 µm.

20

25

Zur Bestimmung der Güte der Oberflächennachvernetzung wird das getrocknete Hydrogel mit den Testmethoden geprüft, die nachfolgend beschrieben sind:

30

Methoden:

1) Zentrifugenretentionskapazität (CRC):

Bei dieser Methode wird die freie Quellbarkeit des Hydrogels im Teebeutel bestimmt. Es werden ca. 0,200 g getrocknetes Hydrogel in einen Teebeutel eingeschweißt (Format: 60 mm x 60 mm, Dexter 1234 T-Papier) und für 30 min in eine 0,9 gew.-%ige Kochsalzlösung eingeweicht. Anschließend wird der Teebeutel 3 min in einer handelsüblichen Wäschezentrifuge (Bauknecht WS 130, 1400 U/min Korbdurchmesser 230 mm) geschleudert. Die Bestimmung der aufgenommenen Flüssigkeitsmenge geschieht durch Auswiegen des zentrifugierten Teebeutels. Zur Berücksichtigung der Aufnahmekapazität des Teebeutels selbst wird ein Blindwert bestimmt (Teebeutel ohne Hydrogel), welcher von der Auswaage (Teebeutel mit gequollenem Hydrogel) abgezogen wird.

40

45

Retention CRC [g/g] = (Auswaage Teebeutel - Blindwert - Einwaage Hydrogel) ÷ Einwaage Hydrogel.

2) Absorption unter Druck (0,3/0,5/0,7 psi):

5

Bei der Absorption unter Druck werden 0,900 g trockenen Hydrogels gleichmäßig auf dem Siebboden einer Meßzelle verteilt. Die Meßzelle besteht aus einem Plexiglaszylinder (Höhe = 50 mm, Durchmesser = 60 mm), auf den als Boden ein Sieb aus Stahlgewebe (Maschenweite 36 micron bzw. 400 mesh) aufgeklebt ist. Über das gleichmäßig verteilte Hydrogel wird eine Abdeckplatte gelegt und mit einem entsprechenden Gewicht belastet. Die Zelle wird dann auf ein Filterpapier (S&S 589 Schwarzband, Durchmesser = 90 mm) gestellt, welches auf einer porösen Glasfilterplatte liegt, diese Filterplatte liegt in einer Petrischale (Höhe = 30 mm, Durchmesser = 200 mm), welche soviel 0,9 gew.-%ige Kochsalzlösung enthält, daß der Flüssigkeitsspiegel zu Beginn des Experiments identisch mit der Oberkante der Glasfritte ist. Man läßt das Hydrogel dann für 60 min die Salzlösung absorbieren. Dann nimmt man die komplette Zelle mit dem gequollenen Gel von der Filterplatte und wiegt die Apparatur nach Entfernen des Gewichts zurück.

25

Die Absorption unter Druck (AUL = Absorbency Under Load) wird wie folgt berechnet:

$$AUL [g/g] = (W_b - W_a) \div W_s$$

wobei

30 W_b die Masse der Apparatur + Gel nach dem Quellen,
 W_a die Masse der Apparatur + Einwaage vor dem Quellen,
 W_s die Einwaage an trockenem Hydrogel ist.

Die Apparatur besteht aus Meßzylinder + Abdeckplatte.

35

Beispiele 1a und 1b

Grundpolymer:

In einem 40 l-Plastikeimer werden 6,9 kg reine Acrylsäure mit 23 kg Wasser verdünnt. Zu dieser Lösung fügt man 45 g Pentaerythritoltriallylether unter Rühren hinzu und inertisiert den verschlossenen Eimer durch Durchleiten von Stickstoff. Die Polymerisation wird dann durch Zugabe von ca. 400 mg Wasserstoffperoxid und 200 mg Ascorbinsäure gestartet. Nach Beendigung der Reaktion wird das Gel mechanisch zerkleinert und mit soviel Natronlauge versetzt, bis ein Neutralisationsgrad von 75 mol-%, bezogen auf die eingesetzte Acrylsäure, erreicht wird. Das

neutralisierte Gel wird dann auf einem Walzentrockner getrocknet, mit einer Stiftmühle gemahlen, und schließlich abgesiebt. Dies ist das in den nachfolgenden Beispielen verwendete Grundpolymer.

- 5 Das Grundpolymer wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer-Lösung folgender Zusammensetzung besprüht: 4 Gew.-% Methanol, 6 Gew.-% Wasser und 0,20 Gew.-% 2-Oxotetrahydro-1,3-oxazin, bezogen auf eingesetztes Polymer. Anschließend wird ein Teil des feuchten Produkts bei 175°C für 60 min und der Rest bei 175°C für 10 90 min im Umlufttrockenschrank getempert. Das getrocknete Produkt wird bei 850 micron abgesiebt, um Klumpen zu entfernen.

Beispiel 2a und 2b

- 15 Grundpolymer gemäß Beispiel 1 wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer-Lösung besprüht. Die Lösung ist dabei so zusammengesetzt, daß folgende Dosierung, bezogen auf eingesetztes Grundpolymer, erreicht wird: 0,40 Gew.-% 2-Oxotetrahydro-1,3-oxazin, 4 Gew.-% Propylenglykol und 6 Gew.-% Wasser. Jeweils ein Teil des 20 feuchten Polymers wird dann bei 165°C für 60 bzw. 90 min getrocknet.

Beispiel 3

- 25 Grundpolymer gemäß Beispiel 1 wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer-Lösung besprüht. Die Lösung ist dabei so zusammengesetzt, daß folgende Dosierung, bezogen auf eingesetztes Grundpolymer erreicht wird: 0,30 Gew.-% 2-Oxotetrahydro-1,3-oxazin, 3 Gew.-% 1,2-Propandiol, 7 Gew.-% Wasser und 0,2 Gew.-% Borsäure. 30 Das feuchte Polymer wird dann bei 175°C für 60 min getrocknet.

Beispiel 4

- Grundpolymer gemäß Beispiel 1 wird in einem Waring-Labormischer 35 mit Vernetzer-Lösung besprüht. Die Lösung ist dabei so zusammengesetzt, daß folgende Dosierung, bezogen auf eingesetztes Grundpolymer erreicht wird: 0,40 Gew.-% N-Methyl-2-oxotetrahydro-1,3-oxazin, 4 Gew.-% Ethanol, 6 Gew.-% Wasser und 0,2 Gew.-% Ammoniumdihydrogenphosphat. Das feuchte Polymer wird dann bei 40 175°C für 60 min getrocknet.

Die gemäß obigen Beispielen hergestellten Polymere wurden getestet und die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 1 zusammengefaßt:

Tabelle 1

	Trockn.- Temp.	Trockn.- Zeit	Vernetzer	Katalysator	Lösemittel	CRC (g/g)	AUL 0,3 psi (g/g)	AUL 0,7 psi (4826,5 Pa) (g/g)
Beispiel 1 Grundpolymer nicht oberflä- chenvernetzt	-	-	-	-	-	42	10	9
Beispiel 1a	175°C	60 min	0,20 % Vernetzer 1	-	4 % MeOH + 6 % H ₂ O	40	31	9
Beispiel 1b	175°C	90 min	0,20 % Vernetzer 1	-	4 % MeOH + 6 % H ₂ O	38	33	13
Beispiel 2a	165°C	60 min	0,40 % Vernetzer 1	-	4 % PG + 6 % H ₂ O	36	35	18
Beispiel 2b	165°C	90 min	0,40 % Vernetzer 1	-	4 % PG + 6 % H ₂ O	32	33	24
Beispiel 3	175°C	60 min	0,30 % Vernetzer 1	0,2 % H ₃ BO ₃	3 % PG + 7 % H ₂ O	35	34	20
Beispiel 4	175°C	60 min	0,40 % Vernetzer 2	0,2 % NH ₄ H ₂ PO ₄	4 % EtOH + 6 % H ₂ O	31	32	25

Vernetzer 1: 2-Oxotetrahydro-1,3-oxazin

Vernetzer 2: N-Methyl-2-oxotetrahydro-1,3-oxazin

5

Alle Prozentangaben sind Gewichtsprocente bezogen auf eingesetzttes Polymer. Trocknungstemperatur und -zeit beziehen sich hierbei auf die Temperung des mit Oberflächennachvernetzungs-
lösung besprühten Grundpolymers.

10

15

20

25

30

35

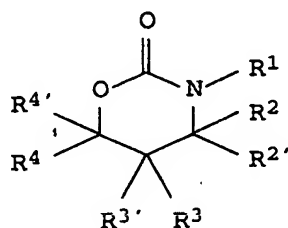
40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gel- und/oder Oberflächennachvernetzung wasser-
 5 absorbierender Polymere, indem das Polymere mit einer Ober-
 flächennachvernetzungslösung behandelt und während oder nach
 dem Behandeln durch Temperaturerhöhung nachvernetzt und ge-
 trocknet wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Vernetzer eine
 Verbindung der Formel I

10



(I),

15

- 20 worin R¹ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl,
 Trialkylsilyl oder Acetyl steht und R², R^{2'}, R³, R^{3'}, R⁴, R^{4'}
 unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl,
 C₁-C₁₂-Alkenyl oder C₆-C₁₂-Aryl bedeuten, gelöst in einem
 inerten Lösungsmittel enthält.

- 25 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es
 sich bei dem zu vernetzenden Polymer um ein Polymer handelt,
 das Struktureinheiten enthält, die sich von Acrylsäure oder
 deren Estern ableiten, oder die durch Pfropfcopolymerisation
 von Acrylsäure oder Acrylsäureestern auf eine wasserlösliche
 30 Polymermatrix erhalten wurden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß
 zur Oberflächennachvernetzung ein Katalysator verwendet wird,
 der eine Säure oder deren Anhydrid umfaßt.
- 35 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es
 sich bei der Säure um Borsäure, Schwefelsäure, Iodwasser-
 stoffsäure, Phosphorsäure, Weinsäure, Essigsäure oder Toluol-
 sulfonsäure, sowie deren polymere Formen, sauren Salze oder
 40 Anhydride handelt.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4,
 dadurch gekennzeichnet, daß das inerte Lösemittel Wasser oder
 eine Mischung von Wasser mit mono- oder mehrfachfunktionellen
 45 Alkoholen mit 10 bis 90 Gew.-% Alkohol ist.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Vernetzer in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polymeren verwendet wird.

5

7. Wasserabsorbierende Polymere, erhältlich gemäß dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 6.

8. Verwendung der gemäß Anspruch 7 erhältlichen Polymere in Hygieneartikeln, Verpackungsmaterialien und in Nonowovens.

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/09003

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08F8/30 A61L15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F A61L C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 94 09043 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 28 April 1994 (1994-04-28) cited in the application page 4, line 36 -page 5, line 19 page 8, line 21 -page 9, line 29; claims 1-26	1
A	US 3 364 181 A (M. E. ELDER) 16 January 1968 (1968-01-16) the whole document	1
A	US 5 288 811 A (S. J. BROIS) 22 February 1994 (1994-02-22) claims 1-11	1
A	FR 2 304 630 A (CESKOSLOVENSKA AKADEMIE VED.) 15 October 1976 (1976-10-15) claims 1-3	1
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 April 2000

Date of mailing of the international search report

20/04/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Permentier, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/09003

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BE 645 195 A (HOECHST AG) 14 September 1964 (1964-09-14) page 1 page 6	1
A	US 4 056 502 A (J. R. GROSS) 1 November 1977 (1977-11-01) column 2, line 16 - line 51; claims 1-13	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/09003

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9409043	A	28-04-1994	US 5447727 A US 5385983 A AU 5329994 A BR 9307292 A EP 0664816 A JP 8506363 T	05-09-1995 31-01-1995 09-05-1994 01-06-1999 02-08-1995 09-07-1996
US 3364181	A	16-01-1968	NONE	
US 5288811	A	22-02-1994	BR 9304405 A CA 2102476 A DE 69320912 D DE 69320912 T EP 0596671 A JP 6219988 A	05-07-1994 06-05-1994 15-10-1998 11-02-1999 11-05-1994 09-08-1994
FR 2304630	A	15-10-1976	CS 177602 B DE 2611785 A GB 1499053 A JP 51117783 A SU 694519 A US 4038470 A	29-07-1977 30-09-1976 25-01-1978 16-10-1976 30-10-1979 26-07-1977
BE 645195	A	14-09-1964	CH 431531 A DE 1297109 B FR 89292 E FR 1386782 A GB 1063364 A GB 1128339 A NL 6402654 A NL 6516583 A	28-08-1967 14-05-1965 14-09-1964 29-06-1966
US 4056502	A	01-11-1977	US 8494440 I	17-02-1976

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. Antragskennzeichen

PCT/EP 99/09003

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F8/30 A61L15/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F A61L C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 94 09043 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 28. April 1994 (1994-04-28) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 36 -Seite 5, Zeile 19 Seite 8, Zeile 21 -Seite 9, Zeile 29; Ansprüche 1-26	1
A	US 3 364 181 A (M. E. ELDER) 16. Januar 1968 (1968-01-16) das ganze Dokument	1
A	US 5 288 811 A (S. J. BROIS) 22. Februar 1994 (1994-02-22) Ansprüche 1-11	1
A	FR 2 304 630 A (CESKOSLOVENSKA AKADEMIE VED.) 15. Oktober 1976 (1976-10-15) Ansprüche 1-3	1
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besonders Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. April 2000

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

20/04/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Beauftragter

Permentier, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09003

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	BE 645 195 A (HOECHST AG) 14. September 1964 (1964-09-14) Seite 1 Seite 6	1
A	US 4 056 502 A (J. R. GROSS) 1. November 1977 (1977-11-01) Spalte 2, Zeile 16 - Zeile 51; Ansprüche 1-13	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der V öffentl.ichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der V öffentl.ichung
WO 9409043 A	28-04-1994	US 5447727 A US 5385983 A AU 5329994 A BR 9307292 A EP 0664816 A JP 8506363 T	05-09-1995 31-01-1995 09-05-1994 01-06-1999 02-08-1995 09-07-1996
US 3364181 A	16-01-1968	KEINE	
US 5288811 A	22-02-1994	BR 9304405 A CA 2102476 A DE 69320912 D DE 69320912 T EP 0596671 A JP 6219988 A	05-07-1994 06-05-1994 15-10-1998 11-02-1999 11-05-1994 09-08-1994
FR 2304630 A	15-10-1976	CS 177602 B DE 2611785 A GB 1499053 A JP 51117783 A SU 694519 A US 4038470 A	29-07-1977 30-09-1976 25-01-1978 16-10-1976 30-10-1979 26-07-1977
BE 645195 A	14-09-1964	CH 431531 A DE 1297109 B FR 89292 E FR 1386782 A GB 1063364 A GB 1128339 A NL 6402654 A NL 6516583 A	28-08-1967 14-05-1965 14-09-1964 29-06-1966
US 4056502 A	01-11-1977	US 8494440 I	17-02-1976